

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年12月2日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/105162 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/02, 4/58 Tokyo (JP). 川崎 大輔 (KAWASAKI, Daisuke) [JP/JP];
〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007165 式会社内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004年5月26日 (26.05.2004) (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1500021 東京
都渋谷区恵比寿西2-17-16 代官山TKビル1階
(25) 国際出願の言語: 日本語 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
(30) 優先権データ: 特願2003-148261 2003年5月26日 (26.05.2003) JP DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気 LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP). SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (72) 発明者: および (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桑内 友一 SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
(KUMEUCHI, Tomokazu) [JP/JP]; 〒1088001 東京都 KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
(JP). 沼田 達治 (NUMATA, Tatsuji) [JP/JP]; 〒1088001
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

[続葉有]

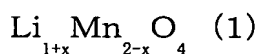
(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用正極活物質、二次電池用正極、二次電池、および二次電池用正極活物質の製造方法

(57) Abstract: The present invention aims to prolong the life of a secondary battery, to suppress increase in the resistance when a secondary battery is stored at high temperatures, and also to suppress increase in the resistance during charge/discharge cycles. In order to accomplish the aim, it is used a positive electrode active material comprising a lithium manganate and a lithium nickelate. The lithium manganate is a compound having a spinel structure represented by the formula (1) below or a compound obtained by partially substituting a site in the compound where Mn or O exists with an other element. $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (1) (In the formula (1) above, x satisfies $0.15 \leq x \leq 0.24$.)

(57) 要約:

二次電池を長寿命化する。また、二次電池を高温で保存した際の抵抗上昇を抑制する。また、充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制する。マンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムと、を含む正極活物質を用いる。マンガン酸リチウムを、下記式(1)で示されるスピネル構造の化合物またはその化合物のMnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物とする。



(ただし、上記式(1)において、xは $0.15 \leq x \leq 0.24$ である。)



IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

二次電池用正極活物質、二次電池用正極、二次電池、および二次電池用正極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用正極活物質、二次電池用正極、二次電池、および二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池が初めて製品化されてから10年以上が経過し、その間に携帯機器の急速な進歩、普及が進んだ。その背景にはリチウムイオン二次電池の高出力、高エネルギー密度という特性が大きく寄与していたことは言うまでもない。このリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、一般に LiCoO_2 が用いられてきた。 LiCoO_2 は金属Li対極で4V級の充放電電位を示し、作製が比較的容易で150～160 mAh/gほどの容量が得られるため、高エネルギー密度の電池を構成するには都合が良い。しかしながら、 LiCoO_2 の構成元素であるCoは高価である。また、10年～20年という長期間を想定するHEV(ハイブリッド車)用途などの大型電池に適用するためには、長期信頼性の面という面では必ずしも適しているとはいえなかった。

[0003] HEV用途では、高温における優れた充放電サイクル特性、高温における優れた容量保存特性という従来の電池に求められていた特性に加え、特に、サイクルや保存に伴う電池抵抗上昇の抑制やハイレート充放電特性を向上させることが望まれる。こうした状況から、特にHEV用途のようにハイレート特性と長期信頼性が必要とされ、また低コストへの要求が厳しい分野では、 LiCoO_2 に替わる新たな正極材料が求められている。

[0004] 現在、携帯機器用途の小型の電池として、層状岩塩構造の LiNiO_2 系材料と、スピネル構造の LiMn_2O_4 について実用化が検討されている。このうち、 LiNiO_2 系材料は、 LiCoO_2 と比較し、わずかに動作電圧が低くなるものの充放電容量が170～200 mAh/gと大きいと、容量あたりのコストを低減させることが可能となる。ところが、 LiNiO_2 系材料は、安全に使用するために、種々の制限を付加しなければならない、必ず

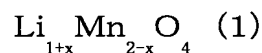
しも次期正極活物質として本命視されるまでには至っていない。

- [0005] 一方、 LiMn_2O_4 で表され、立方晶スピネル型構造を有するLi含有複合酸化物は、3次元的なLiの拡散経路を有する結晶構造ゆえにハイレート充放電特性に優れ、また Mn^{4+} の安定性に起因して安全性も高く価格も安い。したがって、HEV用途に適した正極活物質として期待されている。
- [0006] ところが、 LiMn_2O_4 は、他の層状酸化物と比較して、高温環境下における特性変化が大きく、充放電サイクルまたは保存における温度上昇に伴い容量が劣化する。
- [0007] LiMn_2O_4 が LiCoO_2 と比較した充放電サイクルに劣る原因については、一般的に+3価のMnイオンに起因するヤーン・テラー歪みやマンガン酸リチウム結晶から電解液中へのMn溶出と言われている。そこで、Li過剰組成、すなわち $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ とする技術、あるいはMnサイトへの他元素置換、特にCr置換などの方法が検討されてきた(特許文献1、2)。
- [0008] これらの技術は、基本的にマンガン酸リチウム中のMn価数バランスを+4価に近づけ、Mnイオンを中心とした酸素八面体を強固にする手法である。これらの技術を用いることによる充放電サイクル特性の改善は実験的にも認められた。ところが、これらの技術によっても、電力貯蔵や電気自動車向け電源に要求されるほどの改善幅は得られていなかった。また、HEV用途を前提とした電池の内部抵抗変化の抑制という観点では充分ではなく、さらなる改善が必要とされていた。
- [0009] また、HEVなどの用途向けの電池には、特にハイレート充放電特性が求められるため、低抵抗で、長期に渡る抵抗変化の幅が小さいことが要求される。従来の技術では、この観点での検討が行われていなかったため、長期サイクルあるいは長期保存による電池の抵抗上昇幅は、HEV用途や電力貯蔵用途を満足させるものではなかった。
- [0010] 特許文献1:特開平6-187993号公報
特許文献2:特開平5-36412号公報
- [0011] 発明の開示
- [0012] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、二次電池を長寿命化する技術を提供することにある。また、本発明の別の目的は、二次電池を高温で保

存した際の抵抗上昇を抑制する技術を提供することにある。また、本発明の別の目的は、充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制する技術を提供することにある。

[0013] 本発明者等は、二次電池を長期使用した際の抵抗上昇率の抑制という観点から鋭意検討を重ねた。前述のように、HEVなどの用途向けの電池には、特にハイレート充放電特性が求められるため、低抵抗で、長期に渡る抵抗変化の幅が小さいことが要求される。ところが、従来の技術では、この観点での検討が行われていなかった。そこで、本発明者等は、一定期間保存した際の電池の内部抵抗変化に着目して種々の因子を検討し、本発明に至った。

[0014] 本発明によれば、マンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムと、を含み、前記マンガン酸リチウムが下記式(1)で示されるスピネル構造の化合物またはその化合物のMnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物であることを特徴とする二次電池用正極活物質が提供される。



(ただし、上記式(1)において、 x は $0.15 \leq x \leq 0.24$ である。)

[0015] なお、本明細書において、「マンガン酸リチウム」には、 LiMn_2O_4 と同様のスピネル構造を有する範囲内で、そのMnサイトまたはOサイトが他の元素に置換された化合物を含む。また、本明細書において、「ニッケル酸リチウム」には、 LiNiO_2 と同様の層状岩塩構造を有する範囲内で、そのNiサイトまたはOサイトが他の元素に置換された化合物を含む。

[0016] 本発明においては、マンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムとを含む正極活物質を用い、そのマンガン酸リチウムを上記式(1)で示されるスピネル構造の化合物またはその化合物のMnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物とする。このため、二次電池を高温保存した際の抵抗上昇が好適に抑制される。また、長期使用時の容量低下が抑制される。

[0017] 二次電池の正極活物質としてスピネル構造を有するマンガン酸リチウムを用いる技術は、前述のように従来も検討されてきたが、従来は、長期使用時の抵抗上昇抑制という観点からの検討ではなかった。また、本発明等が検討したところ、マンガン酸リチウムについて充放電サイクル特性の改善に有効であるとされる因子は、必ずしも保存

前後の内部抵抗変化の抑制に有効ではないことが明らかになった。

- [0018] そこで、種々の実験結果を詳細に検証した結果、上記式(1)のように、 x の値が大きいすなわちリチウムリッチなマンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムとを含む正極活物質とすることにより、高温保存後の電池の抵抗上昇が確実に抑制されることが見出された。
- [0019] ところで、上記(1)式で示される化合物は、リチウムリッチな組成であるため、従来の製法では安定した品質のものを得ることが困難であった。そこで、この原因について本発明等が検討したところ、以下のことが明らかになった。
- [0020] マンガン酸リチウムの製造では、通常、Mn原料とLi原料をモル比で $\text{Li}/\text{Mn}=1/2$ で混合し、 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ で焼成することによりスピネル構造のマンガン酸リチウムが安定的に得られる。ところが、混合物中のLi原料の割合が増えると、スピネル中の酸素の脱離温度が直線的に低下することが明らかになった。このため、リチウムリッチな組成においては、前述の温度で焼成することができなかった。
- [0021] 焼成温度が低い場合、得られたマンガン酸リチウムを正極活物質として用いた電池は、長期保存により安定性が低下する。これは、焼成温度が低いと焼成物の結晶性が低下することによると推察される。また、BET比表面積が増大するため、マンガンの溶出量が増加する。マンガンが溶出すると、化合物中の電荷を補償するために酸素が溶出し、この酸素の溶出により保存時の安定性が低下すると考えられる。また、溶出したマンガンが負極に析出すると、電池特性が低下することがあった。また、低温で焼成を行った場合、化合物中にスピネル以外の構造の化合物の生成、原料の残存やその酸化物の生成により、容量低下の原因となる。
- [0022] このように、リチウム過剰組成では、従来の方法では、高温焼成の場合脱離温度以上の焼成温度となってしまう、酸素の脱離が生じるため、また、低温焼成の場合これ以上温度を上げられないために結晶性の低下や比表面積の増大が生じるため、長期保存時の安定性が低下することが明らかになった。
- [0023] このときのマンガン酸リチウムの安定性の指標として、得られたマンガン酸リチウムを正極活物質として用い、負極にリチウム金属を使用した二次電池を作製し、この電池を 40°C 以上の高温下で1週間以上放置した後の放電カーブにおける、3.3V付近の

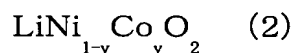
段差の存在の有無を用いることができる。

- [0024] 高温保存後の放電カーブにおいて3.3V付近に段差が生じるのは、マンガン酸リチウム中の酸素欠損に起因すると考えられる。このため、得られた化合物の放電カーブに段差が生じていれば、酸素欠損が生じていることが示唆される。よって、マンガン酸リチウムとして、上記(1)式に示される化合物の中で、3.3V付近の段差を有しない化合物を選別して用いることにより、マンガンの溶出をさらに確実に抑制することができる。
- [0025] 本発明によれば、前記二次電池用正極活物質の製造方法であって、Mn原料とLi原料とを混合し、得られた第一の混合物を、800℃以上の温度で一次焼成し、前記一次焼成により得られた一次焼成物と前記Li原料とを混合して前記第一の混合物よりも前記Li原料の比率が高い第二の混合物とし、得られた第二の混合物を、450℃以上の温度で、かつ、前記一次焼成よりも低温で二次焼成を行い、前記マンガン酸リチウムを得る工程を含み、前記Li原料の D_{50} 粒径を2 μm以下とすることを特徴とする二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。
- [0026] 本発明においては、リチウム原料の粒径を選別し、二段階焼成を行い、また各焼成における原料の混合比と焼成温度とを所定の条件とすることにより、リチウム過剰組成においてもスピネル構造のマンガン酸リチウムを安定的に得ることが可能となる。本発明に係る製造方法においては、 D_{50} 粒径が0.5 μm以上2 μm以下のLi原料を用いる。こうすることにより、Mn原料とLi原料との反応性を向上させることができる。
- [0027] また、本発明の製造方法では、Mn原料とLi原料とを一段階で混合せずに、まず所定量のLi原料をMn原料と混合する。得られた第一の混合物中のLi原料の割合は目的とするマンガン酸リチウム中のLi原料の割合よりも小さいため、一次焼成においては比較的高温で焼成を行うことができる。このため、スピネル構造を安定的に得ることができる。そして、得られた一次焼成物にLi原料を加えて混合し、目的とするマンガン酸リチウムの組成となるように原料中のリチウム比率を高めた第二の混合物を得る。第二の混合物はリチウムリッチであるため一次焼成の温度よりも低温で二次焼成を行う。このように、所定の混合条件および焼成条件を選択することにより、酸素脱離を抑制することができる。

- [0028] 得られたマンガン酸リチウムおよびニッケル酸リチウムを含む正極活物質を用いることにより、長期保温時の電池の安定性を確実に維持することができる。なお、得られたマンガン酸リチウムを正極活物質として作製した電池を高温保存した後の放電カーブにおいては、3.3V付近の段差は認められなかった。
- [0029] 本発明によれば、マンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムと、を含み、前記マンガン酸リチウムが前記式(1)で示されるスピネル構造の化合物またはその化合物のMnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物の粒子であり、電解質およびカーボネート系溶媒を含む混合液中に前記粒子を浸漬した際のMn溶出量が、誘導結合プラズマ発光分析で1000ppm以下であることを特徴とする二次電池用正極活物質が提供される。
- [0030] 本発明に係る二次電池用正極活物質に含まれるマンガン酸リチウムの粒子は、ICPにより求められるMn溶出量が1000ppm以下である。このため、マンガンが溶出に伴う酸素欠損の発生が好適に抑制される。よって、溶出したマンガンが負極に析出するという事もない。したがって、長期使用を行った際にも電池の抵抗上昇を確実に抑制することができる。
- [0031] なお、本発明において、「Mn溶出量」とは、測定対象の物質を0.4g/mlの濃度で80℃の混合液中に10日間浸漬した際のマンガンの溶出量をいう。混合液は、電解質およびカーボネート系溶媒を含む。カーボネート系溶媒は、たとえば環状カーボネートと鎖状カーボネートとを体積比で30:70〜50:50で混合したものとすることができる。
- [0032] 本発明によれば、マンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムと、を含み、前記マンガン酸リチウムが前記式(1)で示されるスピネル構造の化合物またはその化合物のMnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物の粒子であり、前記粒子のBET法による比表面積が、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする二次電池用正極活物質が提供される。
- [0033] 本発明に係る二次電池用正極活物質に含まれるマンガン酸リチウムの粒子は、BET法により求められる比表面積が、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下とすることにより、マンガンの溶解量の増大を好適に抑制することができる。よつ

て、二次電池の正極活物質として好適に用いられる。また、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより、リチウムイオンの挿入および脱離に利用可能な面積を好適に確保することができる。よって、ハイレート充放電に好適に用いることができる。

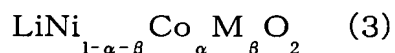
- [0034] 本発明の二次電池用正極活物質において、前記ニッケル酸リチウムが、下記式(2)で示される化合物またはその化合物のCoまたはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物であってもよい。



(ただし、上記式(2)において、yは、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ である。)

- [0035] こうすることにより、電池を高温で使用した際の抵抗上昇または容量低下を抑制することができる。また、長期使用した際の容量維持率を向上させることができる。

- [0036] 本発明の二次電池用正極活物質において、前記ニッケル酸リチウムが、下記式(3)で示される化合物であってもよい。



(ただし、上記式(3)において、MはAlまたはMnの少なくともいずれかを含む。また、 α は、 $0.1 \leq \alpha \leq 0.47$ であり、 β は、 $0.03 \leq \beta \leq 0.4$ である。また、 $0.13 \leq \alpha + \beta \leq 0.5$ である。)

- [0037] こうすることにより、電池を高温で使用した際の抵抗上昇または容量低下をさらに抑制させることができる。また、長期使用した際の容量維持率をさらに向上させることができる。

- [0038] また、本発明の二次電池用正極活物質において、前記ニッケル酸リチウムが、下記式(4)で示される化合物であってもよい。



(ただし、上記式(4)において、MはAlまたはMnの少なくともいずれかを含む。また、pは、 $0.1 \leq p \leq 0.5$ であり、qは、 $0.03 \leq q \leq 0.5$ である。また、 $0.13 \leq p+q < 1$ である。)

- [0039] 本発明の二次電池用正極活物質において、前記マンガン酸リチウムと前記ニッケル酸リチウムとの重量比をa:(100-a)とした場合、 $20 \leq a \leq 80$ とすることができる。aを80以下、すなわちニッケル酸リチウムの割合を20重量%以上とすることにより、電

池を高温で使用した際の抵抗上昇または容量低下をより一層確実に抑制させることができる。また、 a を20以上、すなわちニッケル酸リチウムの割合を80重量%以下とすることにより、電池を長寿命化することができる。また、電池の熱的安定性を確保することができる。

- [0040] 本発明によれば、前記二次電池用正極活物質が結着剤により結着されてなることを特徴とする二次電池用正極が提供される。本発明の二次電池用正極は、上述の二次電池用正極活物質を含むため、長期使用による電池の容量低下を抑制することができる。また、電池を高温で使用した際の抵抗上昇を抑制することができる。
- [0041] 本発明によれば、少なくとも正極と負極を備えた二次電池において、前記二次電池用正極活物質を含むことを特徴とする二次電池が提供される。本発明の二次電池は、上述の二次電池用正極活物質を含む。このため、高温で保存した際または充放電サイクルに伴う抵抗の上昇が確実に抑制される。
- [0042] 以上説明したように本発明によれば、二次電池を長寿命化することができる。また、本発明によれば、二次電池を高温で保存した際の抵抗上昇を抑制することができる。また、本発明によれば、充放電サイクルにおける抵抗上昇を抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0043] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。
- [0044] [図1]本実施形態に係る二次電池の構成を示す図である。
[図2]実施例に係るマンガン酸リチウムの評価において、マンガン酸リチウムを正極活物質とした電池の放電カーブを示す図である。
[図3]実施例に係る二次電池の容量維持率を示す図である。

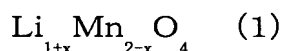
発明を実施するための最良の形態

- [0045] 以下、本発明に係る二次電池の好ましい実施形態について説明する。本実施形態に係る電池はたとえば図1のような構造を有する。図1は、本実施形態に係る二次電池の負極集電体の厚さ方向の概略拡大断面図である。正極は、正極活物質を含有する層12が正極集電体11に成膜してなる。負極は、負極活物質を含有する層13が負極集電体14上に成膜してなる。これらの正極と負極は、電解液15、および電解液

15の中の多孔質セパレータ16を介して対向配置してある。多孔質セパレータ16は、負極活物質を含有する層13に対して略平行に配置されている。

[0046] 正極活物質を含有する層12に用いられる正極活物質は、Li金属に対して4V付近に平均放電電位を有するLi含有複合酸化物から選択される。特に、マンガン酸リチウムとニッケル酸リチウムとを含む正極活物質が好適に用いられる。

[0047] マンガン酸リチウムとして、下記式(1)で示されるスピネル構造の化合物が好適に用いられる。



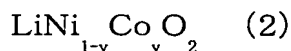
(ただし、上記式(1)において、xは0.15 ≤ x ≤ 0.24を満たす。)

また、上記式(1)で示されるスピネル構造の化合物において、MnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換されていてもよい。たとえば、目的とする電池の諸特性の優先順位によっては、適宜、さらにマンガンサイトを他のカチオンで置換してもよい。他のカチオンとしては、たとえば、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、In、Sn、La、Ce、Nd、Sm、Gd、Ta、Bi、Pbなどが挙げられる。また、酸素サイトを他のアニオンで置換してもよい。他のアニオンとしては、たとえば、F、Clなどが挙げられる。

[0048] 上記式(1)で示される化合物とニッケル酸リチウムとを含む正極活物質を用いることにより、長期使用時の電池の抵抗上昇を抑制することができる。

[0049] 上記式(1)で示されるスピネル構造のマンガン酸リチウムとニッケル酸リチウムとの混合比を重量比でa:(100-a)とした場合、aをたとえば20以上とすることができる。こうすることにより、電池を長寿命化することができる。また、電池の熱的安定性が好適に確保される。また、aの値をたとえば80以下とすることができる。こうすることにより、電池を高温で使用した際の抵抗上昇または容量低下をより一層確実に抑制することができる。

[0050] また、ニッケル酸リチウムとして、下記式(2)で示される化合物が好適に用いられる。



(ただし、上記式(2)において、yは、0.05 ≤ y ≤ 0.5である。)

また、上記式(2)に示される化合物において、CoもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換されていてもよい。

[0051] ニッケル酸リチウムを上記(2)で示される化合物とすることにより、電池の抵抗上昇を効果的に抑制することができる。上記式(2)で示される化合物は、ニッケル酸リチウムの製造方法として用いられている公知の方法により作製することができる。たとえばLi原料とNi原料とを混合し、混合物を所定の温度で焼成することにより得ることができる。また、Niサイトが置換された化合物は、たとえばNi原料のNiサイトが置換された化合物等を原料として用いて作製することができる。

[0052] また、ニッケル酸リチウムとして、下記式(3)で示される化合物が好適に用いられる。



(ただし、上記式(3)において、MはAlまたはMnの少なくともいずれかを含む。また、 α は、 $0.1 \leq \alpha \leq 0.47$ であり、 β は、 $0.03 \leq \beta \leq 0.4$ である。また、 $0.13 \leq \alpha + \beta \leq 0.5$ である。)

[0053] 上記式(3)で示される化合物を用いることにより、電池の抵抗上昇をさらに効果的に抑制することができる。

[0054] また、ニッケル酸リチウムは、下記式(4)で示される化合物としてもよい。



(ただし、上記式(4)において、MはAlまたはMnの少なくともいずれかを含む。また、 p は、 $0.1 \leq p \leq 0.5$ であり、 q は、 $0.03 \leq q \leq 0.5$ である。また、 $0.13 \leq p+q < 1$ である。)

[0055] 上記式(4)で示される化合物として、たとえば $\text{LiNi}_{0.34} \text{Co}_{0.33} \text{Mn}_{0.33} \text{O}_2$ を用いることができる。このような化合物を用いることにより、電池の抵抗上昇を好適に抑制することができる。

[0056] 正極活物質の粒子形状は塊状、球状、板状その他、特に限定されず、粒径は、正極膜厚、正極の電極密度、バインダー種などを考慮して、適宜選択することができる。このとき、マンガン酸リチウムについては、後述する(i)または(ii)の少なくとも一つを満たすように、粒子形状、粒度分布、平均粒径、比表面積、真密度等を選択すること

が望ましい。また、正極活物質、バインダー、導電性付与剤などにより構成される正極合剤のうち、正極活物質が占める重量比率が80%以上となるように、粒子形状、粒度分布、平均粒径、比表面積、真密度を選択することが望ましい。

- [0057] 正極活物質中に含まれるマンガン酸リチウムを、
- (i) 0.4g/mlの濃度で、80℃の混合液中に10日間浸漬した際のMn溶出量が、1000ppm以下、さらに好ましくは700ppm以下、
- (ii) BET法による比表面積が、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下、
- のいずれかを満たすものとするにより、長期使用による電池の内部抵抗の上昇または容量維持率の低下を好適に抑制することが可能となる。また、高温での使用における電池の内部抵抗の上昇を抑制することができる。
- [0058] なお、(i)において、混合液はカーボネート系溶媒と支持塩とを含む。カーボネート系溶媒は、たとえば環状カーボネートと鎖状カーボネートとを体積比30:70〜50:50となるよう混合したものとする。具体的には、たとえばEC/DEC=30/70(体積比)とする。支持塩として、たとえば LiPF_6 を 1mol/L の濃度で含むようにする。
- [0059] 次に、上記式(1)で示されるマンガン酸リチウムの作製について説明する。作製に用いる出発原料としては、Li原料として Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 などを用いることができる。Mn原料として MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnOOH 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ などを用いることができる。以上の中で、コスト、取り扱いの容易さ、充填性の高い活物質を得られやすいという観点からLi原料として Li_2CO_3 が、Mn原料としては MnO_2 、 Mn_2O_3 または Mn_3O_4 が特に好ましい。
- [0060] 以下、作製方法について説明する。上記の出発原料を適宜選択し、所定の金属組成比となるように秤量、混合する。混合はボールミル、V型混合機、カッターミキサー、シェーカーなどを用いて行うが、適宜装置を選択すれば良い。得られた混合粉は450〜950℃程度の温度範囲で、空気中の酸素濃度以上の雰囲気中で焼成する。
- [0061] ただし、上記(i)または(ii)の少なくとも一つを満たす正極活物質を、上述の従来の方法で得ることは困難である。前述のように、リチウムリッチな組成のマンガン酸リチウムを得るためには、Mn原料とLi原料との反応性を十分に確保する必要がある。また、酸素脱離温度を考慮して焼成条件を設定する必要がある。そこで、本実施形態に

においては、Li原料の粒径について、たとえば D_{50} が $2\mu\text{m}$ 以下である原料を選別して用いることができる。Li原料の D_{50} を $2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、Mn原料との反応性を向上させることができる。また、得られるマンガン酸リチウムの結晶性を向上させることができる。また、Li原料の D_{50} は、たとえば $0.1\mu\text{m}$ 以上とすることができる。一方、Mn原料の D_{50} を $30\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。こうすることにより、Li原料とMn原料との反応性が良好となる。

[0062] さらに、選別した原料に対応する焼成条件を選択し、二段階の焼成を行う。一次焼成においては、リチウム過剰量すなわち上記式(1)における x の値をたとえば 0.000 〜 0.013 程度として高温で焼成する。そして、二次焼成においては、目的とする化合物についての上記式(1)における x の値が所望の値となるようにLi原料を追加し、Li過剰組成として低温で焼成する。こうすることにより、上記(i)または(ii)のうち、少なくとも一の条件を満たす正極活物質を得ることができる。また、(i)および(ii)のいずれをも満たすことがさらに好ましい。上記式(1)に示される化合物の中でも、上記(i)または(ii)のうち、少なくとも一の条件を満たすマンガン酸リチウムを用いることにより、長期使用時の電池の安定性をさらに向上させることができる。また、高温使用時の電池の抵抗上昇率の上昇をさらに抑制することができる。

[0063] なお、本実施形態に係る正極活物質を作製する際の原料の選別および焼成条件の選択については、後述する実施例において、従来の製法と比較してさらに詳細に説明する。また、マンガン酸リチウムの安定性の指標として、得られたマンガン酸リチウムを正極活物質として用い、負極にリチウム金属を使用した二次電池を作製し、この電池を 40°C 以上の高温下で1週間以上放置した後の放電カーブにおける、 3.3V 付近の段差の存在の有無を用いることができる。上記式(1)で示され、上記(i)または(ii)のうち、少なくとも一の条件を満たすマンガン酸リチウムは、 3.3V 付近に段差を有しないため、マンガン酸リチウムの安定性を好適に確保することができる。このため、正極活物質として好適に用いることができる。

[0064] 次に、本実施形態で用いるニッケル酸リチウムの製造方法について、ニッケルの一部をコバルト及びアルミニウムで置換した化合物の場合を例に説明をする。出発原料としては、Li原料として Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 など用いることができる。また、

Ni-Co原料として、水酸化物、炭酸塩、酸化物などを用いることができる。さらに、NiをAlで置換するためのAl原料としては、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウムなどを用いることができる。またAlを所定の比率で含むように調製したNi-Co-Al複合水酸化物、Ni-Co-Al複合炭酸塩、Ni-Co-Al複合酸化物などを用いてもよい。

- [0065] 以上の中で、Li原料としては Li_2CO_3 が、Ni-Co原料としては水酸化物が、Al原料としては Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ が特に好ましい。また、さらに好ましくは、Ni-Co-Al複合水酸化物を用いる。
- [0066] 以上の出発原料を適宜選択し、上記式(2)におけるyの値または上記式(3)における α 、 β の値が、所望の値となるような組成比で秤量、混合する。得られた混合物を、たとえば600℃～950℃程度の温度範囲で、空气中または酸素中で焼成する。好ましくは、700℃～850℃程度で焼成する。こうすることにより、層状岩塩構造のニッケル酸リチウムを安定的に得ることができる。
- [0067] 得られたニッケル酸リチウムのBET比表面積は、 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることが好ましい。こうすることにより、マンガン酸リチウムからのMn溶出を抑制することができる。また、ニッケル酸リチウムのBET比表面積は、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以下とすることが好ましく、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下とすることがさらに好ましい。こうすることにより、バインダーの添加量を低減することができる。このため、電池のエネルギー密度を向上させることができる。また、熱安定性を向上させることができる。また、電極作製時におけるスラリーのゲル化を抑制することができる。
- [0068] 以上のようにして得られたマンガン酸リチウムとニッケル酸リチウムとを機械的に混合する。このとき、ニッケル酸リチウムの重量比率が20%以上80%以下とすることが好ましい。20%以上とすることにより、電池の抵抗上昇率を確実に抑制することができる。また、80%以下とすることにより、熱的安定性の低下を抑制することができる。
- [0069] 得られた混合物を、バインダー種および導電性付与剤と混合し、電極とする。バインダーは、レート特性、低温放電特性、パルス放電特性、エネルギー密度、軽量化、小型化などの、電池として重視する特性に応じて通常用いられている樹脂系結着剤で良く、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が用い

ることができる。導電性付与剤としては、たとえばアセチレンブラックやカーボンなどを用いることができる。集電体金属箔としては、Al箔が好ましい。

[0070] 負極活物質を含有する層13に用いられる負極活物質は、Liイオンを挿入、脱離可能なLi金属、Li合金、カーボン材料等の中から選択されることが好ましい。また、Liと合金化する金属、金属酸化物あるいはそれらとカーボン材料の複合材料または遷移金属窒化物とすることもできる。ハイレート特性または出力特性の向上の観点からは、非晶質炭素であることが好ましい。また、非晶質炭素を用いる場合、X線回折から得られるd002が0.38nm近傍であり、真密度が1.5-2.0g/ml程度であることが好ましい。

[0071] 負極活物質をバインダー種と混合し、電極とする。バインダーは、電池として重視する特性に応じて適宜選択される。たとえば、正極のバインダーとして用いられる材料、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いることができる他、ゴム系バインダーを用いることもできる。なお、負極集電体14としてはCu箔が好適に用いられる。

[0072] 電解液15に用いる溶媒は、非プロトン性溶媒として通常用いられる溶媒から適宜選択することができる。たとえば、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、塩素化炭化水素、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ケトン類、ニトリル類等を用いることができる。さらに具体的には、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γ-ブチロラクトン(GBL)等から少なくとも1種類、低粘度溶媒としてジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、エステル類等から少なくとも1種類選択し、その混合液を用いることが好ましい。このような混合液として、たとえばEC/DEC、PC/DMC、PC/EMD、PC/EC/DEC等の混合溶媒が好ましい。また、溶媒の純度が低い場合や含有水分量が多い場合などは、電位窓が高電位側に広い溶媒種の混合比率を高めるとよい。さらに、水分消費や耐酸化性向上、安全性向上等の目的で微量の添加剤を加えてもよい。

[0073] 電解液15中の支持塩としては、たとえば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ な

どから1種類以上を選択して用いることができる。特に、 LiPF_6 を含む系が好ましい。 LiPF_6 を用いることにより、リチウム塩の電気伝導率を高めることができ、二次電池のサイクル特性をさらに向上させることができる。電解液15中の支持塩の濃度は、たとえば0.8M〜1.5Mとすることができる。また、0.9M〜1.2Mとすることが好ましい。

[0074] 多孔質セパレータ16は特に限定されないが、織布、硝子繊維、多孔性合成樹脂膜等を用いることができる。たとえば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルム系が用いられる。これらの膜は、薄膜でかつ大面積化、膜強度や膜抵抗の面で好適に用いられる。

[0075] 図1の二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、多孔質セパレータ16を介して積層した後、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶や、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等の外装体(不図示)に收容し、電解液15を含浸させ、外装体を封止する。

[0076] また、本実施形態に係る二次電池の形状に特に制限はないが、たとえば、角形、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型またはラミネート外装型など種々の形状を採用することができる。外装材料その他の構成部材は特に限定されるものではなく、電池形状に応じて選定すればよい。

[0077] 本実施形態により得られる正極活物質および二次電池は、特にHEV用途に好適に用いることができる。また、このような優れた特性を有する二次電池は、ロードレベリング、バックアップシステムなどへの展開に限らず、種々モバイル用電源の高性能化をもたらし、クリーンエネルギー社会に大きく貢献することが可能となる。

[0078] 以上、本発明を実施形態に基づいて説明した。これらの実施形態は例示であり、それらの各構成要素や各処理プロセスの組合せにいろいろな変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

[0079] 以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0080] (実施例)

($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の作製)

まず、正極活物質として用いるマンガン酸リチウムの作製条件について検討を行った。本実施例では、マンガン酸リチウムとして上記式(1)で示される $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を用いた。表1は、作製したマンガン酸リチウムのLi量 x 、 Li_2CO_3 の D_{50} 粒径、Mn原料を示す表である。これらのマンガン酸リチウムの作製は以下のようにして行った。本実施例では6種類のマンガン酸リチウムを作製した。表1においてはこれらの「マンガン酸リチウムID」を、A-1～A-6と表す。

- [0081] Li原料として、 Li_2CO_3 を用いた。また、Mn原料として、EMD(電解二酸化マンガン)または Mn_2O_3 を用いた。まず、反応性の向上および目的粒径を有する $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を得ることを目的とし、 Li_2CO_3 の粉碎及びEMDの粉碎及び分級を行った。 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の粒径は、充放電反応の均一性確保、スラリー作製の容易さ、安全性等の兼ね合いにより、5～30 μm 程度の平均粒径が好ましいことを踏まえ、EMDの粒径を、これと同じ5～30 μm とした。一方、 Li_2CO_3 については、 D_{50} 粒径が2 μm または10 μm となるよう、粉碎および分級による粒径の調整を行った。
- [0082] これらの出発原料を、所定のLi/Mn比となるように混合した。この混合粉を乾燥空気フローまたは酸素雰囲気下、表1に示した条件で焼成を行った。なお、二段階焼成を行った試料については、モル比でLi/Mn=1.0/2.0となるように混合して乾燥空気フローまたは酸素雰囲気下、850℃で焼成し、ついで目的のLi/Mn比となるように Li_2CO_3 を添加して混合し、得られた混合粉を同雰囲気下で二次焼成を行った。
- [0083] 得られた $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の粒径1 μm 以下の微小粒子を空気分級機により除去した。得られた $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ の平均粒径は12～18 μm 、平均粒径 D_{50} は30 μm 以下、真密度は3.98～4.15g/mlであった。
- [0084] [表1]

表 1

マンガン酸リチウムID	Li ₂ CO ₃ のD ₅₀ (μm)	Mn原料	一次焼成温度 (°C)	二次焼成温度 (°C)	Li _{1-x} Mn _{2-x} O ₄ 中の x
A-1	2 μm	EMD	850	700	0.1
A-2	2 μm	EMD	600	/	0.13
A-3	2 μm	EMD	850		0.15
A-4	2 μm	EMD	850		0.24
A-5	10 μm	EMD	850	600	0.15
A-6	10 μm	Mn ₂ O ₃	850	600	0.15

[0085] $(\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4)$ の評価

得られた $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ のそれぞれについて、Mn溶出量およびBET比表面積の測定を行った。さらに、これらのマンガン酸リチウムを用いて、2320型コインセルを作製し、作製した電池を高温保存した際の容量回復率の測定した。また、放電カーブにおける3.3V付近の段差の有無を調べた。まず、各評価方法について説明し、次いで評価結果を示す。

[0086] Mn溶出量の測定

表1に示した各マンガン酸リチウム粉体2gを、電解液5mlに浸漬し、80℃にて10日間保存した。保存後の電解液に溶出したMn量をICP(誘導結合プラズマ発光分析)によって測定した。なお、電解液の溶媒として、EC/DEC=30/70(体積比)を用い、電解液の支持塩として LiPF_6 を用いた。 LiPF_6 の電解液中の濃度は1mol/Lとした。

[0087] BET法による比表面積の測定

マンガン酸リチウムのBET比表面積の測定は、JIS Z 8830に基づいて行った。測定には、多機能型自動表面積測定装置装置(カンタソーブ・QS-18:QUANTA CHROME社製)を用いた。

[0088] 2320型コイン電池の作製と容量回復率の測定

マンガン酸リチウムと導電性付与剤を乾式混合し、バインダーであるPVdFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に均一に分散させスラリーを作製した。そのスラリーを厚さ20 μm のアルミニウム金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極シートを作製した。

[0089] 正極中の固形分比率は重量パーセントでマンガン酸リチウム:導電性付与剤:PVdF=89:7:4とした。この正極シートを直径12mm ϕ に打ち抜き正極電極とした。負極には直径14mm ϕ の金属リチウムを使用し、正極および負極を、膜厚が25 μm のポリプロピレン多孔質膜セパレーターを介して積層し、2320型コインセルを作製した。電解液は、1mol/Lの LiPF_6 を支持塩とし、ECとDECを体積比でEC:DEC=30:70となるよう混合したものを溶媒とした。

[0090] 得られた2320型コインセルを用いて容量保存特性を評価した。まず、0.1mA/c

m^2 の電流値で4.3Vまで充電した後に同じ電流値で3.0Vまで放電させて放電容量を測定し、再度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流値で4.3Vまで充電した後、マンガン酸リチウム特有の容量劣化率が高いDOD(Depth of discharge:放電深度)80%まで放電させた電池を作製して、これらを 60°C の恒温槽中に2週間放置した。放置後、3.0Vまで一度放電し、 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.3Vまで再充電した後の3.0Vまでの放電容量を測定した。初回の放電容量に対する保存後の放電容量の割合を示す容量回復率および放電カーブにおける3.3V付近の段差の有無について評価を行った。ここで、容量回復率は、

$$\text{容量回復率} = (\text{保存後の放電容量}) / (\text{初回の放電容量}) \times 100$$

とした。

[0091] 評価結果

以上の評価結果を表2に示す。また、図2に2320型コイン電池を保存した後の放電カーブの例として、A-1、A-3、およびA-4のマンガン酸リチウムを用いて作成した電池の放電カーブを示す。

[0092] [表2]

表 2

マンガン酸リチウムID	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中の x	容量回復率 (%)	3.3V付近の段差	Mn溶出量 (ppm)	BET法比表面積 (m^2/g)
A-1	0.1	89.5	有	1200	0.85
A-2	0.13	87.5	有	1830	1.24
A-3	0.15	93.3	無	530	0.68
A-4	0.24	94.6	無	480	0.62
A-5	0.15	89.5	有	860	0.72
A-6	0.15	88.6	有	930	0.80

- [0093] 表2の結果より、以下のことがわかる。まず、A-1、A-3、およびA-4のマンガン酸リチウムを比較すると、これらは Li_2CO_3 の D_{50} がいずれも $2\mu\text{m}$ であり、二段階焼成を行っているが、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 表記における x を0.10とした場合、容量回復率が低く、また、BET比表面積が大きく、Mn溶出量も大きい。
- [0094] また、図2に示したように、上記式(1)における x が0.10である場合、この電池を正極活物質として用いた二次電池を高温保存した後の放電カーブにおいて、3.3V付近に段差が発現することがわかる。
- [0095] また、 $x=0.13$ とし、酸素脱離を抑制するために低温で一段階焼成を行ったA-2のマンガン酸リチウムを正極活物質とした電池では、容量回復率が低く、また3.3V付近に段差が発現する。またこのとき、BET比表面積が大きく、Mn溶出量も大きい。
- [0096] 次に、同じLi/Mn比である $x=0.15$ で Li_2CO_3 の平均粒径 D_{50} を変えたA-3、A-5、およびA-6を比較すると、 Li_2CO_3 の D_{50} が $10\mu\text{m}$ のA-5およびA-6に比べ、 Li_2CO_3 の D_{50} が $2\mu\text{m}$ のA-3の電池では容量回復率が高く、また、3.3V付近に段差が認められない。またこのとき、BET比表面積が小さく、Mn溶出量が小さい。
- [0097] これらの結果より、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 表記における x が $0.15 \leq x \leq 0.24$ を満たし、かつ D_{50} が $2\mu\text{m}$ 以下の Li_2CO_3 を用いて二段階焼成により作製したマンガン酸リチウムが、 60°C という高温環境下での保存において、容量回復率が高いことがわかる。またこのとき、Mn溶出量およびBET比表面積が小さい。また、このようなマンガン酸リチウムでは、電池の放電カーブに3.3V付近の段差が見られない。
- [0098] これらの理由は明らかではないが、高温特性に優れたマンガン酸リチウムを得るためには、製造プロセスにより粉体特性を制御することとLi原料との反応性を確保する必要があることとの相関が推察される。このため、 Li_2CO_3 の粒径を小さくすることが必要であると考えられる。最も高温特性に影響するのはLi/Mn比であり、上記式(1)における x の範囲を $0.15 \leq x \leq 0.24$ とすることにより、高温特性に優れたマンガン酸リチウムが得られる。また、 $0.15 \leq x \leq 0.24$ を満たすマンガン酸リチウムの中でも、 Li_2CO_3 の粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の材料を選別し、二段階焼成を行うことにより、より一層Mn溶出量を低減させることができる。
- [0099] (ニッケル酸リチウムの作製)

本実施形態においては、ニッケル酸リチウムとして、上記式(2)で示される化合物または上記式(3)で示される化合物を用いた。これらの化合物は、以下のようにして作製した。

[0100] $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ の作製

上記式(2)で示される $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ の作製には、出発原料として Li_2CO_3 およびニッケルをコバルトで20%置換した $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})$ 水酸化物を使用した。これら出発原料をモル比で、 $[\text{Li}]/[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]=1/1$ となるように混合した。得られた混合粉は空气中、750℃で焼成した。この時の比表面積は $0.6\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0101] $\text{LiNi}_{1-\alpha-\beta}\text{Co}_\alpha\text{M}_\beta\text{O}_2$ の作製

本実施形態では、上記式(3)で示される $\text{LiNi}_{1-\alpha-\beta}\text{Co}_\alpha\text{M}_\beta\text{O}_2$ において、MをAlとした。出発原料として、 Li_2CO_3 およびニッケルをコバルトで15%とアルミニウムで5%置換した $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})$ 水酸化物を使用した。これら出発原料を、モル比 $[\text{Li}]/[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]=1/1$ となるように混合した。得られた混合粉は空气中、750℃で焼成した。この時の比表面積は $0.6\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0102] (18650型円筒電池の作製)

本実施形態においては、A1～A6のマンガン酸リチウムを用いて18650型円筒電池を作製した。本実施形態において作製した電池を表3に示す。

[0103] [表3]

表 3

電池ID	マンガンのリチウムID	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中の x	ニッケル酸リチウム	ニッケル酸リチウム 混合量 (重量%)	負極
B-1	A-1	0.1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	30	非晶質炭素
B-2	A-2	0.13	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	30	非晶質炭素
B-3 (D-3-30)	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	30	非晶質炭素
B-4	A-4	0.24	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	30	非晶質炭素
B-5	A-5	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	30	非晶質炭素
B-6	A-6	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	30	非晶質炭素
C-3	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	30	非晶質炭素
D-3-10	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	10	非晶質炭素
D-3-20	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	20	非晶質炭素
D-3-40	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	40	非晶質炭素
D-3-50	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	50	非晶質炭素
D-3-60	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	60	非晶質炭素
D-3-70	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	70	非晶質炭素
D-3-80	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	80	非晶質炭素
D-3-90	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	90	非晶質炭素
E-3	A-3	0.15	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	30	黒鉛

- [0104] 正極活物質として、A1ーA6のマンガン酸リチウムに対して $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を30重量パーセント混合した。これらの正極活物質は、それぞれ導電性付与剤と乾式混合し、バインダーであるPVdFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に均一に分散させ、スラリーとした。これらのスラリーを、それぞれ厚さ20 μm のアルミニウム金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させ、それぞれの正極活物質を用いた正極シートを作製した。正極中の固形分比率は重量パーセントで(マンガン酸リチウム+ニッケル酸リチウム):導電性付与剤:PVdF=89:7:4とした。
- [0105] 負極活物質として非晶質炭素を用い、バインダーであるPVdFを溶解させたNMP中に均一に分散させスラリーを作製し、そのスラリーを厚さ15 μm の銅箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより負極シートを作製した。負極中の固形分比率は重量パーセントで非晶質炭素:PVdF=90:10とした。
- [0106] このようにして作製した負極シート及び正極シートを厚さ25 μm のポリエチレン多孔質膜セパレーターを介して巻回し、直径18mm、高さ65mmの円筒電池を作製した。電解液は、1mol/Lの LiPF_6 を支持塩とし、エチレンカーボネート(EC):ジエチルカーボネート(DEC)=30:70(体積パーセント)を溶媒とした。なお、正極活物質中のマンガン酸リチウムとしてA1ーA6を含む18650型円筒電池の電池IDをそれぞれB-1ーB-6とする。
- [0107] また、正極活物質として、A-3のマンガン酸リチウムに対して $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を30重量パーセント混合したものをを用い、上述の方法を用いて18650型円筒電池を作製した。得られた電池の電池IDをC-3と表記する。
- [0108] また、正極活物質として、A-3のマンガン酸リチウムおよび $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用し、ニッケル酸リチウムの混合量を10ー90重量パーセントの範囲で10重量パーセント毎に変えた18650型円筒電池を上述の方法を用いて作製した。得られた電池の表記は、「D-3-($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の混合量(重量%))」とし、D-3-10ーD-3-90とする。なお、ニッケル酸リチウムを30重量パーセント含む電池すなわちD-3-30は、上述の電池B-3と同一である。
- [0109] さらに、正極活物質として、A-3のマンガン酸リチウムに $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を30重量パーセント混合した正極シートを使用し、負極に黒鉛を使用した以外は上述の方法を

用いて18650型円筒電池を作製した。これを電池E-3と表記する。

[0110] (評価)

表3に示したそれぞれの電池について、定格容量ならびに初期および保存後の内部抵抗を測定した。

[0111] 定格容量の測定

まず、作製後の各電池を1000mAで4.2Vまで充電し、その後1.5時間定電圧充電を行った。続いて、100mAで2.5Vまで定電流放電を行い、このとき得られた容量を各電池の定格容量と規定した。その後、エージングとして同条件で充電、25℃で一週間放置、100mAで2.5Vまで放電、の処置を行った。

[0112] 初期内部直流抵抗の測定

上記の一連の処置を施した各電池を同条件で充電した。充電後の電池を各電池の0.2C(定格容量を5時間で放電完了となる電流値で1000mAなら200mA)で放電深度(Depth of Discharge:DOD)50%まで放電させた後、1Cの電流で10秒間放電させた時の電圧を測定した。10分間放置後、今度は1Cレートの電流で10秒間充電した時の電圧を測定した。さらに10分間放置後3Cで10秒間放電した時の電圧を測定し、再度10分間放置後3Cレートで10秒間充電した時の電圧を測定した。その後、10分間の放置間隔を設けながら、充放電のレートを5Cならびに7Cとして同様な繰り返し測定を行い、V-I直線を求め、このときの直線の傾斜を初期内部直流抵抗とした。

[0113] 保存後の内部直流抵抗

初期内部直流抵抗を測定した各電池は、各電池の0.2C相当の電流値でDOD50%の状態に調整した後、55℃の恒温槽内にて4週間保存した。保存後、100mAで2.5Vまで定電流放電を行った後、1000mAで4.2Vまで充電し、その後1.5時間定電圧充電を行った。続いて、100mAで2.5Vまで定電流放電を行い、このとき得られた容量を各電池の回復容量と規定し、

$$\text{容量回復率(\%)} = \text{回復容量} / \text{定格容量} \times 100$$

を算出した。算出された容量回復率の結果を表4に示した。

[0114] また、初期内部直流抵抗の測定と同様の方法でV-I直線を求め、その傾きを保存

後の内部直流抵抗とした。すなわち、

抵抗上昇倍率 = (保存後の内部直流抵抗) / (初期内部直流抵抗)

である。算出した結果を表4に示した。

[0115] 300サイクル試験後の容量維持率の測定

表3に示した18650型円筒電池を55℃環境下で充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、定格容量の1C電流値で定電流充電し4.2V到達後に1.5時間定電圧充電し、定格容量の1C電流値で2.5Vまで定電流放電させる、という操作を繰り返すことによって行い、300サイクル試験後の容量維持率を算出し表4に示した。

[表4]

表 4

電池ID	容量回復率 (%)	抵抗上昇倍率(倍)	300サイクル後の容量維持率 (%)
B-1	80.4	1.55	81.3
B-2	80.0	1.60	80.5
B-3 (D-3-30)	91.5	1.19	90.5
B-4	92.2	1.16	91.7
B-5	83.7	1.42	83.6
B-6	86.2	1.33	85.6
C-3	92.2	1.14	92.0
D-3-10	85.7	1.47	83.3
D-3-20	91.8	1.18	91.6
D-3-40	91.6	1.17	91.1
D-3-50	91.6	1.16	91.3
D-3-60	92.1	1.16	91.8
D-3-70	92.5	1.14	91.0
D-3-80	91.2	1.19	89.2
D-3-90	86.1	1.41	84.6
E-3	77.8	1.73	66.9

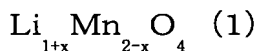
[0116] 表4および図3より、以下のことがわかった。表2に示したマンガン酸リチウムの評価結果において、上記式(1)における x の範囲が $0.15 \leq x \leq 0.24$ であるマンガン酸リチウムとニッケル酸リチウムとを正極活物質として含む二次電池は、容量回復率が高く、抵抗上昇率が小さく、また300サイクル試験後の容量維持率が高いことがわかる。さらに、上記式(1)における x の範囲が $0.15 \leq x \leq 0.24$ の中でも、 D_{50} が $2 \mu\text{m}$ のL

Li_2CO_3 を用いて二段階焼成により作製したマンガン酸リチウムおよびニッケル酸リチウムを含む正極活物質を用いることにより、これらの特性にさらに優れる二次電池が得られた。このようなマンガン酸リチウムは3.3V付近の段差が発現しない。こうしたマンガン酸リチウムは、Mn溶出が少ないという好ましい特性を有し、安定性が好適に確保されている。このようなマンガン酸リチウムとニッケル酸リチウムを含む正極活物質を用いることにより、優れた特性を有する二次電池を得ることができる。

- [0117] また、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の混合量を20重量%以上80重量%以下とすると電池特性がさらに向上することがわかる。これらの電池は、高温での保存特性や安全性にも優れていた。また、負極に非晶質炭素を使用することにより、容量回復率が高く抵抗上昇を抑制することがわかる。また、ニッケル酸リチウムとして $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を使用することにより、さらに電池特性が向上することもわかった。

請求の範囲

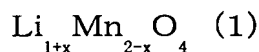
- [1] マンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムと、を含み、
前記マンガン酸リチウムが下記式(1)で示されるスピネル構造の化合物またはその化合物のMnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物であることを特徴とする二次電池用正極活物質。



(ただし、上記式(1)において、 x は $0.15 \leq x \leq 0.24$ である。)

- [2] マンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムと、を含み、
前記マンガン酸リチウムが下記式(1)で示されるスピネル構造の化合物またはその化合物のMnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物の粒子であり、

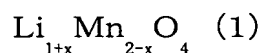
電解質およびカーボネート系溶媒を含む混合液中に前記粒子を浸漬した際のMn溶出量が、誘導結合プラズマ発光分析で1000ppm以下であることを特徴とする二次電池用正極活物質。



(ただし、上記式(1)において、 x は $0.15 \leq x \leq 0.24$ である。)

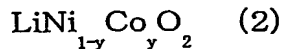
- [3] マンガン酸リチウムと、ニッケル酸リチウムと、を含み、
前記マンガン酸リチウムが下記式(1)で示されるスピネル構造の化合物またはその化合物のMnもしくはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物の粒子であり、

前記粒子のBET法による比表面積が、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする二次電池用正極活物質。



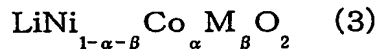
(ただし、上記式(1)において、 x は $0.15 \leq x \leq 0.24$ である。)

- [4] 請求の範囲第1項乃至第3項いずれかに記載の二次電池用正極活物質において、前記ニッケル酸リチウムが、下記式(2)で示される化合物またはその化合物のCoまたはOの存在するサイトの一部が他の元素で置換された化合物であることを特徴とする二次電池用正極活物質。



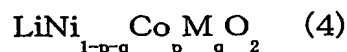
(ただし、上記式(2)において、 y は、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ である。)

- [5] 請求の範囲第4項に記載の二次電池用正極活物質において、前記ニッケル酸リチウムが、下記式(3)で示される化合物であることを特徴とする二次電池用正極活物質。



(ただし、上記式(3)において、 M は Al または Mn の少なくともいずれかを含む。また、 α は、 $0.1 \leq \alpha \leq 0.47$ であり、 β は、 $0.03 \leq \beta \leq 0.4$ である。また、 $0.13 \leq \alpha + \beta \leq 0.5$ である。)

- [6] 請求の範囲第1項乃至第3項いずれかに記載の二次電池用正極活物質において、前記ニッケル酸リチウムが、下記式(4)で示される化合物であることを特徴とする二次電池用正極活物質。



(ただし、上記式(4)において、 M は Al または Mn の少なくともいずれかを含む。また、 p は、 $0.1 \leq p \leq 0.5$ であり、 q は、 $0.03 \leq q \leq 0.5$ である。また、 $0.13 \leq p + q < 1$ である。)

- [7] 請求の範囲第1項乃至第6項いずれかに記載の二次電池用正極活物質において、前記マンガン酸リチウムと前記ニッケル酸リチウムとの重量比を $a:(100-a)$ とした場合、 $20 \leq a \leq 80$ であることを特徴とする二次電池用正極活物質。

- [8] 請求の範囲第1項乃至第7項いずれかに記載の二次電池用正極活物質が結着剤により結着されてなることを特徴とする二次電池用正極。

- [9] 少なくとも正極と負極を備えた二次電池において、請求の範囲第1項乃至第7項いずれかに記載の二次電池用正極活物質を含むことを特徴とする二次電池。

- [10] 請求の範囲第9項に記載の二次電池において、前記負極が非晶質炭素を負極活物質として含むことを特徴とする二次電池。

- [11] 請求の範囲第1項乃至第7項いずれかに記載の二次電池用正極活物質の製造方法であって、

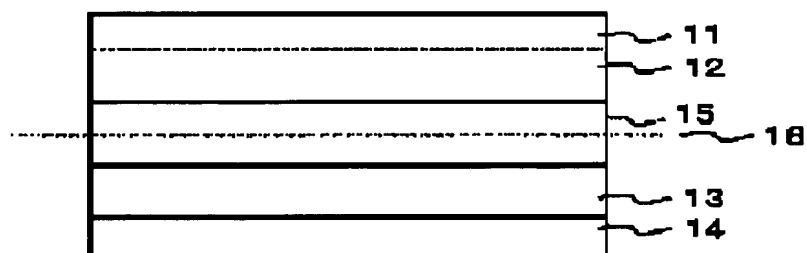
Mn 原料と Li 原料とを混合し、得られた第一の混合物を、 800°C 以上の温度で一次

焼成し、

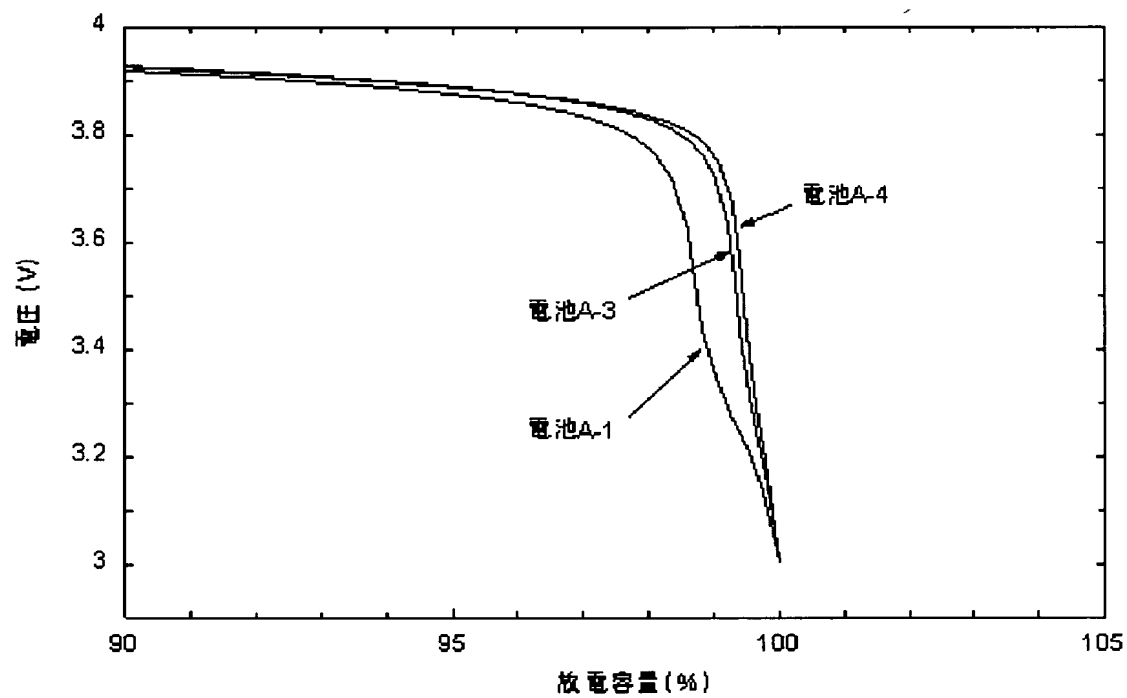
前記一次焼成により得られた一次焼成物と前記Li原料とを混合して前記第一の混合物よりも前記Li原料の比率が高い第二の混合物とし、得られた第二の混合物を、450°C以上の温度で、かつ、前記一次焼成よりも低温で二次焼成を行い、前記マンガン酸リチウムを得る工程を含み、

前記Li原料の D_{50} 粒径を $2\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする二次電池用正極活物質の製造方法。

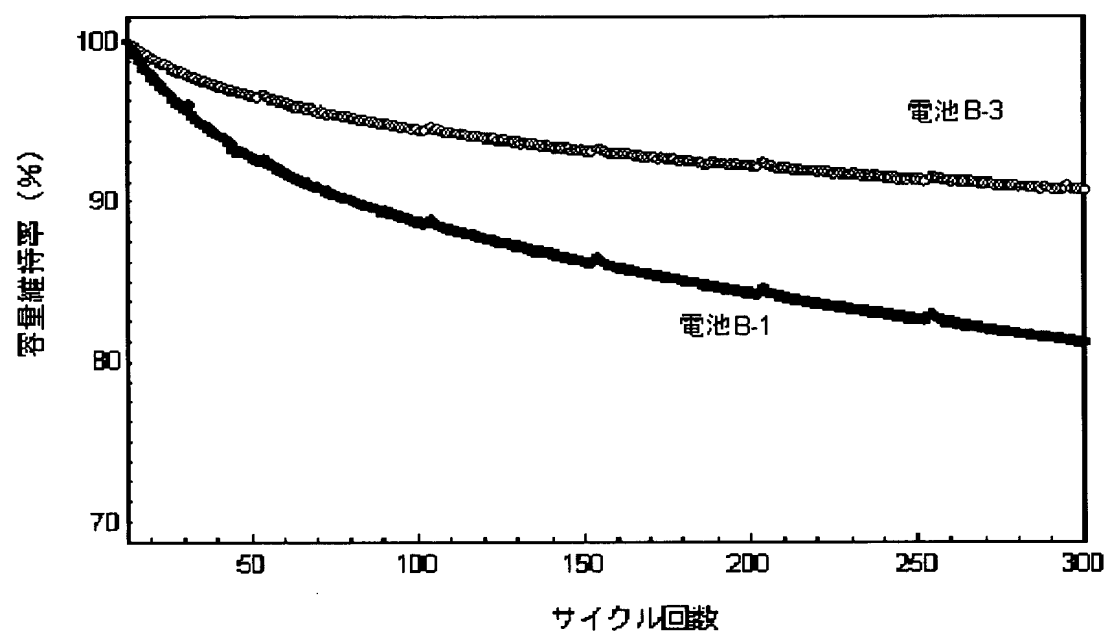
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M4/02, H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-139743 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Par. Nos. [0026] to [0031] (Family: none)	1, 6-9
P, X	JP 2003-282055 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 October, 2003 (03.10.03), Par. Nos. [0024] to [0031] & US 2003-180618 A1	1, 6-10
A	JP 10-92430 A (Yuasa Corp.), 10 April, 1998 (10.04.98), Full text (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2004 (27.08.04)Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-279987 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 17 September, 2002 (17.09.02), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2002-187722 A (Chuo Denki Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 July, 2002 (05.07.02), Full text (Family: none)	11
A	JP 2001-26424 A (Tosoh Corp.), 30 January, 2001 (30.01.01), Full text (Family: none)	11
A	JP 2001-163622 A (Tosoh Corp.), 19 June, 2001 (19.06.01), Full text & EP 1089365 A2	11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02 H01M 4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02 H01M 4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2004-139743 A (三洋電機株式会社) 2004.05.13, 【0026】～【0031】 (ファミリーなし)	1, 6-9
PX	JP 2003-282055 A (三洋電機株式会社) 2003.10.03, 【0024】～【0031】 &US 2003-180618 A1	1, 6-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.08.2004

国際調査報告の発送日

14.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-92430 A (株式会社ユアサコーポレーション) 1998. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-279987 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2002. 09. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-187722 A (中央電気工業株式会社) 2002. 07. 05, 全文 (ファミリーなし)	11
A	JP 2001-26424 A (東ソー株式会社) 2001. 01. 30, 全文 (ファミリーなし)	11
A	JP 2001-163622 A (東ソー株式会社) 2001. 06. 19, 全文 & EP 1089365 A2	11